

Литература.

1. Циперович М.В., Курбатов В.П., Хворов В.В. Обогащение углей в тяжелых суспензиях. М., Недра, 1996.
2. Солодов В.С. Разработка технологии утилизации коксовой пыли коксохимических производств в виде брикетов повышенной прочности / В.С. Солодов, А.В. Папин А.В., А.Ю. Игнатова, Т. Г. Черкасова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин, Е.А. Макаревич, А.В. Неведров // Ползуновский вестник. – № 4- 2. – 2011. – С. 159-164
3. Папин А.В. Получение топливных брикетов из тонкодисперсных отходов угледобычи и углепереработки / А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, А.В. Неведров, Т.Г. Черкасова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2015. – № 5. – С. 43-49.
4. Popov V., Papin A., Ignatova A., Makarovskikh A. Composite fuel based on residue from type and secondary polymer pyrolysis composite fuel based on residue from type and secondary polymer pyrolysis в сборнике: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 20. Сер. "XX International Scientific Symposium of Students, Postgraduates and Young Scientists on "Problems of Geology and Subsurface Development"" 2016. С. 012065.
5. Цикарев Д.А., Петрова Г.И., Бычев М.И. Переработка углей. Часть I. Зарубежный научный и промышленный опыт / От вред. В.П. Зубков. – Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2005. – 128 с.
6. Li B. et al. // Separation Science and Technol. – 2003. – V.38. - № 5. – P. 630-634.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТОРФЯНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Т.А. Яркова, к.х.н., доц.

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет

технологий и управления им К.Г. Разумовского (ПКУ)»

117303, г. Москва, ул. Земляной вал, д.73

E-mail: tat772003@list.ru

Аннотация: Торф и продукты его переработки успешно используются в качестве сорбентов. В настоящей работе исследована сорбционная способность низинного торфа и торфяных гуминовых кислот по отношению к катионам тяжелых металлов. Показано, что предварительная механическая обработка торфа способна увеличить его сорбционную активность и значительно повысить выход гуминовых кислот. Сорбционная способность гуминовых кислот, выделенных из механоактивированного угля возрастает незначительно.

Abstract: Peat and products of its processing are successfully used as sorbents. In the present work investigated the sorption capacity of peat and lowland peat humic acids in relation to the cations of heavy metals. It is shown that preliminary mechanical processing of peat is able to increase its sorption activity and significantly increase the yield of humic acids. The sorption capacity of humic acids extracted from mechanoaktivirovannykh coal increases slightly.

В безвозвратном прошлом осталось неразумное использование природных ресурсов без оценки ущерба, приносимого деятельностью человека. В настоящее время все большее внимание уделяется природоохранным технологиям и мерам по обеспечению экологического порядка на планете. РФ, как промышленно развитое государство, особое внимание уделяет охране окружающей среды и экологической экспертизе, что закреплено на законодательном уровне. Одной из актуальнейших задач современной экологии является очистка сточных вод промышленных предприятий, поскольку от чистоты сливаемых в природные водоемы стоков зачастую зависит экологическое благополучие региона в целом, так как любые сливы рано или поздно попадают в воду или почву, используемую человеком. Регламентированными, в частности, являются содержание органических и неорганических веществ, в том числе катионов металлов. Наиболее опасными для жизнедеятельности человеческого организма являются тяжелые металлы: их катионы обладают мутагенным действием, приводят к заболеваниям сердечно-сосудистой, нервной и выделительной систем. В настоящее время очистка сточных вод от катионов тяжелых металлов производится следующими способами: химическим (регентный метод – перевод соединений в нерастворимую форму), физические (отстаивание, фильтрование), электрохимические (катодное восстановление, электродиализ, электрокоагуляция), физико-химическими (обмен катионами, сорбция), биохимический (использование сульфатвосстанавливающих бактерий). Эти методы очистки подразумевают не только возможность удаления катионов тяжелых металлов, но и возврат очищенной воды в технологические циклы предприятия или сброс в

природные водоемы. Критерием выбора метода является полнота очистки от определенного вида загрязнения и экономические затраты на очистку. Физико-химические методы, в частности сорбция, хорошо зарекомендовали себя для этих процессов. Для извлечения катионов металлов в качестве сорбентов используются органические ионообменные смолы, цеолиты, алюмосиликаты, активированный уголь, перлит, диатомит. Разумным с экологической и экономической точек зрения является использование такого природного сорбента, как торф, который способен удалить из стоков как катионы металлов, так и ликвидировать разливы органических жидкостей (нефти) [1, 2]. Экологическая безопасность торфяных сорбентов очевидна. Однако, природный торф нельзя использовать для сорбции в первозданном виде, требуется его модификация с целью придания гидрофобных свойств, что вызывает дополнительные экономические затраты. Вместе с тем известно, что основным сорбирующим агентом в каустобиолитах являются гуминовые кислоты (ГК), играющие роль комплексообразователей благодаря наличию кислород- и азотсодержащих функциональных групп. ГК могут связывать значительные количества металлов, в том числе тяжелых в устойчивые комплексы. Использованию этих соединений в качестве сорбентов исследовано в ряде работ [3-8].

Целью настоящей работы является сравнение сорбционной способности природного низинного (Бежецкий район Тверской области), исследованного в работах [3, 9] и активированного механическим воздействием торфов, а также ГК, выделенных из этих источников.

Механодеструкция торфа, представляющего собой многокомпонентную систему, имеющую надмолекулярную структуру, обусловленную взаимодействием различных групп соединений, входящих в его состав (целлюлоза, лигнин, аминокислоты, сахара, ГК, фульво- и гематомелановые кислоты и др.) – известный метод его активации. Активацию воздушно-сухого торфа проводили механическим воздействием в лабораторной шаровой мельнице МЛ-1 в течении 0,5-2ч. Использование помола воздушно-сухого торфа позволило в среднем увеличить выход ГК с 43 до 62% (при времени обработки 2ч).

Выделение ГК из нативного и активированного торфов проводилось троекратной щелочной обработкой, гуматы осаждались раствором соляной кислоты, затем отмывались до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивались. Комплексом физико-химических методов анализа, включающим элементный, групповой функциональный, ИК-спектральный, криоскопический было исследовано строение выделенных ГК. Их основные характеристики приведены в таблице 1. Анализ данных позволяет заключить, что механическая обработка торфа, разрушающая надмолекулярные структуры, водородные и другие связи нековалентного характера, не оказывает значительного воздействия на структуру ГК. Это объясняется тем, что ГК составляют наиболее устойчивую, стабильную, «химически зрелую» часть каустобиолитов. Содержание кислорода в механоактивированных ГК немного уменьшается при практически постоянном содержании фенольных ($\text{OH}_{\text{фен}}$), уменьшении хиноидных ($\text{C}=\text{O}_{\text{хин}}$) и некотором увеличении карбоксильных (COOH) групп. Видимо, уменьшается содержание неучтенного кислорода, входящего в гетероциклы, простые эфирные связи. Увеличение содержания углерода и степени ароматичности указывает на разрушение периферических алифатических структур при механическом воздействии.

Таблица 1

Основные характеристики торфяных гуминовых кислот

ГК из торфа	Элементный состав, % масс. daf					$\text{OH}_{\text{фен}}$	COOH	$\text{C}=\text{O}_{\text{хин}}$	Степень ароматичности
	C	H	N	O	S				
нативного	59,1	5,0	3,0	32,4	0,5	3,86	2,73	2,34	0,64
механоактивированного	62,3	4,8	2,3	30,6	0	3,92	3,05	2,02	0,69

Для лабораторной оценки сорбционной способности образцов в статических условиях, их навески перемешивались с 0,001 М растворами ZnSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Cr_2S_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и CdCl_2 . Время контакта составляло 2 ч для достижения сорбционного равновесия в системе сорбент-раствор [5], температура – 25°C, массовое соотношение сорбент-раствор 1:500, размер частиц сорбента 0,2-0,05 мм. Затем осадки сорбента отфильтровывались под вакуумом на фильтре Шотта, а фильтраты и исходные растворы вышеперечисленных солей исследовались методом атомно-адсорбционной спектроскопии.

Таблица 2

Сорбционная способность торфов и препаратов на их основе по отношению к катионам тяжелых металлов при испытании на модельных растворах

Препарат	Выход, %	Степень извлечения катиона из раствора, %				
		Zn ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
Нативный торф	-	15	41	35	42	13
Механоактивированный торф	-	20	56	37	68	20
ГК из нативного торфа	43	23	72	40	85	20
ГК из механоактивированного торфа	62	25	81	40	87	23

Проведение сорбционных испытаний на модельных растворах позволило установить, что механоактивация торфа способна увеличить его сорбционную способность до 26% для катионов различных металлов в зависимости от его природы, обусловленной строением внешней электронной оболочки металла. Максимальная способность к образованию комплексов с органическими лигандами характерна для свинца и железа. Также отмечено, что молекулярная масса солей исследуемых металлов находится в обратной зависимости от сорбционной активности ГК [8].

ГК отличаются более высокой способностью сорбировать катионы металлов, чем оба образца торфа. Однако выявлено, что механическая активация торфа мало влияет на сорбционные свойства ГК: ГК, выделенные из механически активированного торфа, незначительно превосходили по сорбционным свойствам ГК, полученные из природного торфа. При этом значительно (в 1,5 раза) увеличился выход ГК из механоактивированных углей.

Таким образом, механоактивация торфа может быть рекомендована в качестве способа модификации низинного торфа для увеличения его сорбционной способности и выхода ГК, являющихся лучшими сорбентами тяжелых металлов, чем торф, благодаря своей комплексообразующей способности.

Литература.

1. Белькевич П.И., Чистова Л.Р. Торф и проблема защиты окружающей среды. Минск:Наука и техника,1979.60 с.
2. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Косов В.И. Физические свойства торфа и торфяных залежей. Минск: Наука и техника, 1985. 240 с.
3. Яркова Т.А. Химическая модификация структуры торфяных гуминовых кислот с целью повышения их биологической и сорбционной активности. Дис...канд.хим.наук. М., 2007.- 165 с.
4. Иванов А.А., Юдина Н.В., Савельева А.В. Сорбционные свойства модифицированного торфа //Химия твердого топлива.- 2011, № 6.- С.45-49.
5. Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Дементьева О.А. Ионобменные свойства бурых углей и продуктов их химической модификации //Химия твердого топлива.- 1996, № 5.- С.26-30.
6. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Кузнецова И.А. Характеристика сорбционных свойств верхового торфа по отношению к d- и p-металлам //Химия растительного сырья.- 2008, №4.- С.147-152.
7. Волков И.В. Реакции микроэлементов с гуминовыми кислотами как основа сорбционной дезактивации и очистки техногенных отходов. Дис...канд.хим.наук. Екатеринбург, 2016.- 164 с.
8. Грачева Ю.Ю., Лебедев К.С., Платонов В.В. Сорбционная способность гуминовых веществ, выделенных из бурого угля разреза «Львовский» Подмосковного бассейна //Известия ТулГУ. Естественные науки. 2014. Вып. 1. Ч.2. С. 229-235.
9. Яркова Т.А. Химическая модификация гуминовых кислот путем введения индолсодержащих фрагментов //Химия твердого топлива.- 2011, № 4.- С.49-55.